(19)日本国特許庁(JP)

# (12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号 特開2002-338634 (P2002-338634A)

(43)公開日 平成14年11月27日(2002.11.27)

(51) Int.Cl.7	觀別記号		FΙ				Ť	テーマコード(参考)		
C08F 234/00		C 0 8 F 234/00			2H025					
210/02			210/02 214/06					4 J 1 0 0		
214/06										
214/18			214/18							
216/02			216/02							
		審查請求	未請求	請求項	の数35	OL	(全 19 頁)	最終頁に続く		
(21)出願番号	特願2001-326660(P2001	1-326660)	(71)	(71)出願人 390019839 三星電子株式会社						
(22)出顧日	平成13年10月24日(2001.	10. 24)	(72)	22 HH 44		国京畿	云在 道水原市八達	区梅雞洞416		

(31)優先権主張番号 2001-023752

平成13年5月2日(2001.5.2)

(33)優先権主張国 韓国 (KR) (72)発明者 金 賢 友

大韓民国京畿道水原市八達区靈通洞969-

1番地 三星アパート922棟1004号

(74)代理人 100072349

弁理士 八田 幹雄 (外4名)

最終頁に続く

# (54) 【発明の名称】 合フルオロポリマー及びこれを含む化学増幅型レジスト組成物

# (57)【要約】

(32)優先日

【課題】 パーフルオロー2, 2-ジメチルー1, 3-ジオキソルから誘導される繰返し単位を含むポリマー と、これを含む化学増幅型レジスト組成物を提供する。

(a) (a-1) パーフルオロー2, 2 【解決手段】 -ジメチル-1, 3-ジオキソルから誘導される下記式 で表される繰返し単位と、

# 【化1】

(a-2) ビニールから誘導される繰返し単位及びノル ボルネンから誘導される繰返し単位よりなる群から選ば れる少なくとも一つのコモノマー繰返し単位よりなる感 光性ポリマーと、(b) PAGとを含む組成物。

2

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (a) パーフルオロー2, 2ージメチル -1, 3ージオキソルから誘導される下記式で表される 繰返し単位と、

【化1】

(b) ビニールから誘導される下記式で表される繰返し 単位とを含むことを特徴とするポリマー。

【化2】

(式中、R1は一H、一C1または一Fであり、R2及びR3は各々独立に一Hまたは一Fであり、R4は一H、一F、一CF3、一OCF3、一OCF2CF3、一OCF2CF2CF3、一OCF2CF2CF3、一CH2C(CF3)2OH、酸により分解可能な基を含むフルオロ化したアルキルオキシ基、C1~C8のnーパーフルオロアルキル基、一ORf(式中、RFはC1~C3のnーパーフルオロアルキル基)、一OQZ(式中、Qは0~5個のエーテル酸素原子を含むパーフルオロ化アルキレン基であり、ここで、Q中のC及びO原子の合計は2~10であり、Zは一COOR、一SO2F、一CN、一COFまたは一OCH3であり、ここで、RはC1~C4のアルキル)である。)

【請求項3】 下記の構造を含むことを特徴とする請求項1に記載のポリマー。

【化3】

(式中、R4は酸により分解可能な基を含むフルオロ化したアルキルオキシ基であり、k/(k+1)=0. 2  $\sim$  0. 7である。)

【請求項4】 R4は-CH2C(CF3)2-O-CH2-OCH2-OCH3、-CH2C(CF3)2-O-CH2-OCH2 CH3、-CH2C(CF3)2-O-CH(CH3)-O CH3、または-CH2C(CF3)2-O-CH(C H<sub>3</sub>) -OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>であることを特徴とする請求項3 に記載のポリマー。

【請求項5】 下記の構造を含むことを特徴とする請求項1に記載のポリマー。

【化4】

(式中、R5は一H、-C1または-Fであり、R6及び R7は各々独立に一Hまたは一Fであり、R8は一H、一  $F, -CF_3, -OCF_3, -OCF_2CF_3, -OCF_2$ CF2CF3、-CH2C(CF3)2OH、酸により分解 可能な基を含むフルオロ化したアルキルオキシ基、C1 ~C®のn-パーフルオロアルキル基、-ORF (式中、 RFはC1~C3のnーパーフルオロアルキル基)、-O QZ (式中、Qは0~5個のエーテル酸素原子を含むパ 20 ーフルオロ化アルキレン基であり、ここで、Q中のC及 びO原子の合計は2~10であり、Zは-COOR、-SO2F、-CN、-COFまたは-OCH3であり、こ こで、RはC1~C4のアルキル)であり、R4及びR8の うち少なくとも一つは酸により分解可能な基を含むフル オロ化したアルキルオキシ基であり、k/(k+1+  $m) = 0.1 \sim 0.7 \text{ (k+l+m)} =$ 0.  $1 \sim 0$ . 6 cbb, m / (k + l + m) = 0.  $1 \sim$ 0.6である。)

【請求項6】 R4及びR8のうち少なくとも一つは一C 30 H2C(CF3)2-O-CH2-OCH3、-CH2C(C F3)2-O-CH2-OCH2CH3、-CH2C(C F3)2-O-CH(CH3)-OCH3、または-CH2 C(CF3)2-O-CH(CH3)-OCH2CH3であることを特徴とする請求項5に記載のポリマー。

【請求項7】 (a) パーフルオロー2, 2-ジメチル -1, 3-ジオキソルから誘導される下記式で表される 繰返し単位と、

【化5】

(b) ノルボルネンから誘導される下記式で表される繰返し単位とを含むことを特徴とするポリマー。

【化6】

50

40

(式中、R®は一H、一F、一CF3、一OCF3、一OCF2CF3、一OCF2CF3、一OCF2CF3、一CH2C(CF3)2OH、酸により分解可能な基を含むフルオロ化したアルキルオキシ基、C1~C®のnーパーフルオロアルキル基、一ORF(式中、RFはC1~C3のnーパーフルオロアルキル基)、一OQZ(式中、Qは0~5個のエーテル酸素原子を含むパーフルオロ化アルキレン基であり、ここで、Q中のC及びO原子の合計は2~10であり、Zは一COOR、一SO2F、一CN、一COFまたは一OCH3であり、ここで、RはC1~C4のアルキル)である。)

【請求項8】 R9は一CH2C(CF3)2-O-CH2 -OCH3、-CH2C(CF3)2-O-CH2-OCH2 CH3、-CH2C(CF3)2-O-CH(CH3)-O CH3、または-CH2C(CF3)2-O-CH(C H3)-OCH2CH3であることを特徴とする請求項7 に記載のポリマー。

【請求項9】 下記の構造を含むことを特徴とする請求項7に記載のポリマー。

#### 【化7】

(式中、 $R_9$ は酸により分解可能な基を含むフルオロ化したアルキルオキシ基であり、k/(k+n)=0. 2  $\sim 0$ . 7である。)

【請求項10】 R9は一CH2C(CF3)2-O-CH2-OCH3、一CH2C(CF3)2-O-CH2-OCH302CH3、一CH2C(CF3)2-O-CH(CH3)-OCH3、または一CH2C(CF3)2-O-CH(CH3)-OCH3、ーOCH2CH3であることを特徴とする請求項9に記載のポリマー。

【請求項11】 下記の構造を含むことを特徴とする請求項7に記載のポリマー。

#### 【化8】

$$\begin{array}{c|c}
 & \leftarrow \text{CF} - \text{CF} \xrightarrow{\text{CF}} & \leftarrow & \rightarrow \\
 & \downarrow & \downarrow & \uparrow & \uparrow \\
 & \downarrow & \downarrow & \uparrow & \uparrow \\
 & \downarrow & \downarrow & \uparrow & \uparrow \\
 & \downarrow & \downarrow & \uparrow & \uparrow \\
 & \downarrow & \downarrow & \uparrow & \uparrow \\
 & \downarrow & \downarrow & \uparrow & \uparrow \\
 & \downarrow & \downarrow & \uparrow & \uparrow \\
 & \downarrow & \downarrow & \uparrow & \uparrow \\
 & \downarrow & \downarrow & \uparrow & \uparrow \\
 & \downarrow & \downarrow & \uparrow & \uparrow \\
 & \downarrow & \downarrow & \uparrow & \uparrow \\
 & \downarrow & \downarrow & \uparrow & \uparrow \\
 & \downarrow & \downarrow & \uparrow & \uparrow \\
 & \downarrow & \downarrow & \uparrow & \uparrow \\
 & \downarrow & \downarrow & \uparrow & \uparrow \\
 & \downarrow & \downarrow & \uparrow & \uparrow \\
 & \downarrow & \downarrow & \uparrow & \uparrow \\
 & \downarrow & \downarrow & \uparrow & \uparrow \\
 & \downarrow & \downarrow & \uparrow & \uparrow \\
 & \downarrow & \downarrow & \uparrow & \uparrow \\
 & \downarrow & \downarrow & \uparrow & \uparrow \\
 & \downarrow & \downarrow & \uparrow & \uparrow \\
 & \downarrow & \downarrow & \uparrow & \uparrow \\
 & \downarrow & \downarrow & \uparrow & \uparrow \\
 & \downarrow & \downarrow & \uparrow & \uparrow \\
 & \downarrow & \downarrow & \uparrow & \uparrow \\
 & \downarrow & \downarrow & \uparrow & \uparrow \\
 & \downarrow & \downarrow & \uparrow & \uparrow \\
 & \downarrow & \downarrow & \uparrow & \uparrow \\
 & \downarrow & \downarrow & \uparrow & \uparrow \\
 & \downarrow & \downarrow & \uparrow & \uparrow \\
 & \downarrow & \downarrow & \uparrow & \uparrow \\
 & \downarrow & \downarrow & \uparrow & \uparrow \\
 & \downarrow & \downarrow & \uparrow & \uparrow \\
 & \downarrow & \downarrow & \uparrow & \uparrow \\
 & \downarrow & \downarrow & \uparrow & \uparrow \\
 & \downarrow & \downarrow & \uparrow & \uparrow \\
 & \downarrow & \downarrow & \uparrow & \uparrow \\
 & \downarrow & \downarrow & \uparrow & \uparrow \\
 & \downarrow & \downarrow & \uparrow & \uparrow \\
 & \downarrow & \downarrow & \uparrow & \uparrow \\
 & \downarrow & \downarrow & \uparrow & \uparrow \\
 & \downarrow & \downarrow & \uparrow & \uparrow \\
 & \downarrow & \downarrow & \uparrow & \uparrow \\
 & \downarrow & \downarrow & \uparrow & \uparrow \\
 & \downarrow & \downarrow & \uparrow & \uparrow \\
 & \downarrow & \downarrow & \uparrow & \uparrow \\
 & \downarrow & \downarrow & \uparrow & \uparrow \\
 & \downarrow & \downarrow & \uparrow & \uparrow \\
 & \downarrow & \downarrow & \uparrow & \uparrow \\
 & \downarrow & \downarrow & \uparrow & \uparrow \\
 & \downarrow & \downarrow & \uparrow & \uparrow \\
 & \downarrow & \downarrow & \uparrow & \uparrow \\
 & \downarrow & \downarrow & \uparrow & \uparrow \\
 & \downarrow & \downarrow & \uparrow & \uparrow \\
 & \downarrow & \downarrow & \uparrow & \uparrow \\
 & \downarrow & \downarrow & \uparrow & \uparrow \\
 & \downarrow & \downarrow & \uparrow & \uparrow \\
 & \downarrow & \downarrow & \uparrow & \uparrow \\
 & \downarrow & \downarrow & \uparrow & \uparrow \\
 & \downarrow & \downarrow & \uparrow & \uparrow \\
 & \downarrow & \downarrow & \uparrow & \uparrow \\
 & \downarrow & \downarrow & \uparrow & \uparrow \\
 & \downarrow & \downarrow & \uparrow & \uparrow \\
 & \downarrow & \downarrow & \uparrow & \uparrow \\
 & \downarrow & \downarrow & \uparrow & \uparrow \\
 & \downarrow & \downarrow & \uparrow & \uparrow \\
 & \downarrow & \downarrow & \uparrow & \uparrow \\
 & \downarrow & \downarrow & \uparrow & \uparrow \\
 & \downarrow & \downarrow & \uparrow & \uparrow \\
 & \downarrow & \downarrow & \uparrow & \uparrow \\
 & \downarrow & \downarrow & \uparrow & \uparrow \\
 & \downarrow & \downarrow & \uparrow & \uparrow \\
 & \downarrow & \downarrow & \uparrow & \uparrow \\
 & \downarrow & \downarrow & \uparrow & \uparrow \\
 & \downarrow & \downarrow & \uparrow & \uparrow \\
 & \downarrow & \downarrow & \uparrow & \uparrow \\
 & \downarrow & \downarrow & \uparrow & \uparrow \\
 & \downarrow & \downarrow & \uparrow & \uparrow \\
 & \downarrow & \downarrow & \uparrow & \uparrow \\
 & \downarrow & \downarrow & \uparrow & \uparrow \\
 & \downarrow & \downarrow & \uparrow & \uparrow \\
 & \downarrow & \downarrow & \uparrow & \uparrow \\
 & \downarrow & \downarrow & \uparrow & \uparrow \\
 & \downarrow & \downarrow & \uparrow & \uparrow \\
 & \downarrow & \downarrow & \uparrow & \uparrow \\
 & \downarrow & \downarrow & \uparrow & \uparrow \\
 & \downarrow & \downarrow & \uparrow & \uparrow \\
 & \downarrow & \downarrow & \uparrow & \uparrow \\
 & \downarrow & \downarrow & \uparrow & \uparrow \\
 & \downarrow & \downarrow & \uparrow & \uparrow \\
 & \downarrow & \downarrow & \uparrow & \uparrow \\
 & \downarrow & \downarrow & \uparrow & \uparrow \\
 & \downarrow & \downarrow & \uparrow & \uparrow \\
 & \downarrow & \downarrow & \uparrow & \uparrow \\
 & \downarrow & \downarrow & \uparrow & \uparrow \\
 & \downarrow & \downarrow & \uparrow & \uparrow \\
 & \downarrow & \downarrow & \uparrow & \uparrow \\
 & \downarrow & \downarrow & \uparrow & \uparrow \\
 & \downarrow & \downarrow & \uparrow & \uparrow \\
 & \downarrow & \downarrow & \uparrow & \uparrow \\
 & \downarrow & \downarrow & \uparrow & \uparrow \\
 & \downarrow & \downarrow & \uparrow & \uparrow \\
 & \downarrow & \downarrow & \uparrow & \uparrow \\
 & \downarrow & \downarrow & \uparrow & \uparrow \\
 &$$

(式中、R10は一H、一F、一CF3、一OCF3、一OCF2CF3、一OCF2CF3、一CH2C(CF2CF3、一CH2C(CF3)2OH、酸により分解可能な基を含むフルオロ化したアルキルオキシ基、C1~C8のnーパーフルオロアルキル基、一ORF(式中、RFはC1~C3のnーパーフルオロアルキル基)、一OQZ(式中、Qは0~5個のエーテル酸素原子を含むパーフルオロ化アルキレン基であり、ここで、Q中のC及びO原子の合計は2~10であ

り、Zは-COOR、-SO2F、-CN、-COFまたは<math>-OCH3であり、ここで、RはC1  $\sim C4$ のアルキル)であり、R9及びR10のうち少なくとも一つは酸により分解可能な基を含むフルオロ化したアルキルオキシ基であり、 $k/(k+n+o)=0.1\sim0.7$ であり、 $n/(k+n+o)=0.1\sim0.6$ であり、 $o/(k+n+o)=0.1\sim0.6$ である。)

【請求項12】 R9及びR10のうち少なくとも一つは -CH2C(CF3)2-O-CH2-OCH3、-CH2C (CF3)2-O-CH2-OCH2CH3、-CH2C(C F3)2-O-CH(CH3)-OCH3、または-CH2 C(CF3)2-O-CH(CH3)-OCH2CH3であ ることを特徴とする請求項11に記載のポリマー。

【請求項13】 (a) パーフルオロ-2, 2-ジメチル-1, 3-ジオキソルから誘導される下記式で表される繰返し単位と、

#### 【化9】

20

(b) ビニールから誘導される下記式で表される繰返し 単位と、

# 【化10】

0 (c) ノルボルネンから誘導される下記式で表される繰返し単位とを含むことを特徴とするポリマー。

# 【化11】

(式中、R1は一H、一C1または一Fであり、R2及びR3は各々独立に一Hまたは一Fであり、R4及びR9は各々独立に一H、一F、一CF3、一OCF3、一OCF402CF3、一OCF3、一OCF402CF3、一OCF2CF2CF3、一CH2C(CF3)2OH、酸により分解可能な基を含むフルオロ化したアルキルオキシ基、C1~C8のnーパーフルオロアルキル基、一ORF(式中、RFはC1~C3のnーパーフルオロアルキル基)、一OQZ(式中、Qは0~5個のエーテル酸素原子を含むパーフルオロ化アルキレン基であり、ここで、Q中のC及びO原子の合計は2~10であり、Zは一COOR、一SO2F、一CN、一COFまたは一OCH3であり、ここで、RはC1~C4のアルキル)である。)

50 【請求項14】 R4及びR9のうち少なくとも一つは一

CH2C (CF3) 2-O-CH2-OCH3, -CH2C  $(CF_3)_2-O-CH_2-OCH_2CH_3$ ,  $-CH_2C$  (C F3) 2-O-CH (CH3) -OCH3, または-CH2 C (CF3) 2-O-CH (CH3) -OCH2 CH3 であ ることを特徴とする請求項13に記載のポリマー。

【請求項15】 下記の構造を含むことを特徴とする請 求項13に記載のポリマー。

$$\begin{array}{c|c}
-(CF - CF)_{k} - (CH_{2} - CH)_{l} \\
0 & R_{4}
\end{array}$$

$$\begin{array}{c|c}
CF_{3} & CF_{3}
\end{array}$$

(式中、R4及びR9のうち少なくとも一つは酸により分 解可能な基を含むフルオロ化したアルキルオキシ基であ  $0, k/(k+1+n) = 0.1 \sim 0.7$  0, 1/ $(k+1+n) = 0.1 \sim 0.6$  cb n / (k+1) $+n) = 0.1 \sim 0.6$  である。)

【請求項16】 R4及びR9のうち少なくとも一つは- $CH_2C$  (CF3)  $2-O-CH_2-OCH_3$ ,  $-CH_2C$ (CF3) 2-O-CH2-OCH2CH3, -CH2C (C F3) 2-O-CH (CH3) -OCH3, または-CH2 C (CF3) 2-O-CH (CH3) -OCH2CH3 rb ることを特徴とする請求項15に記載のポリマー。

【請求項17】 (a) (a-1) パーフルオロ-2, 2-ジメチル-1、3-ジオキソルから誘導される下記 式で表される繰返し単位と、

#### 【化13】

(a-2) ビニールから誘導される繰返し単位及びノル ボルネンから誘導される繰返し単位よりなる群から選ば れる少なくとも一つのコモノマー繰返し単位よりなる感 光性ポリマーと、(b) PAGとを含むことを特徴とす るレジスト組成物。

【請求項18】 前記コモノマー繰返し単位はビニール から誘導される繰返し単位よりなり、前記感光性ポリマ 40 CH2C(CF3)2-O-CH2-OCH3、-CH2C 一は下記の構造を含むことを特徴とする請求項17に記 載のレジスト組成物。

#### 【化14】

(式中、R1は一H、一C1または一Fであり、R2及び 50

R3は各々独立に一Hまたは一Fであり、R4は酸により 分解可能な基を含むフルオロ化したアルキルオキシ基で あり、 $k/(k+1) = 0.2 \sim 0.7$ である。)

【請求項19】 R4は-CH2C (CF3) 2-O-CH 2-OCH3, -CH2C (CF3) 2-O-CH2-OCH 2 CH3, -CH2 C (CF3) 2-O-CH (CH3) -O CH3、 または-CH2C (CF3) 2-O-CH (C H3) -OCH2CH3であることを特徴とする請求項1 8に記載のレジスト組成物。

【請求項20】 前記コモノマー繰返し単位はビニール から誘導される繰返し単位よりなり、前記感光性ポリマ 一は下記の構造を含むことを特徴とする請求項17に記 載のレジスト組成物。

# 【化15】

(式中、R1及びR5は各々独立に一H、一Clまたは一 Fであり、R2、R3、R6及びR7は各々独立に一Hまた はーFであり、R4及びR8は各々独立にーH、ーF、ー CF3、-OCF3、-OCF2CF3、-OCF2CF2C F3、-CH2C (CF3) 2OH、酸により分解可能な基 を含むフルオロ化したアルキルオキシ基、C1~C8のn ーパーフルオロアルキル基、-ORF(式中、RFはC1 ~C3のn-パーフルオロアルキル基)、-OQZ(式 中、Qは0~5個のエーテル酸素原子を含むパーフルオ 30 ロ化アルキレン基であり、ここで、Q中のC及びO原子 の合計は2~10であり、Zは-COOR、-SO 2F、-CN、-COFまたは-OCH3であり、ここ で、RはC1~C4のアルキル)であり、R4及びR8のう ち少なくとも一つは酸により分解可能な基を含むフルオ ロ化したアルキルオキシ基であり、k/(k+1+m)  $=0.1\sim0.7$  % 1/(k+1+m)=0.1 $\sim 0.6 \text{ cosb}, \text{ m/} (k+1+m) = 0.1 \sim 0.6$ である。)

【請求項21】 R4及びR8のうち少なくとも一つは一  $(CF_3)_2-O-CH_2-OCH_2CH_3$ ,  $-CH_2C$  (C F<sub>3</sub>) 2-O-CH (CH<sub>3</sub>) -OCH<sub>3</sub>, または-CH<sub>2</sub> C (CF3) 2-O-CH (CH3) -OCH2CH3 であ ることを特徴とする請求項20に記載のレジスト組成

【請求項22】 前記コモノマー繰返し単位はノルボル ネンから誘導される繰返し単位よりなり、前記感光性ポ リマーは下記の構造を含むことを特徴とする請求項17 に記載のレジスト組成物。

【化16】

(式中、 $R_9$ は酸により分解可能な基を含むフルオロ化したアルキルオキシ基であり、k/(k+n)=0. 2  $\sim 0$ . 7である。)

【請求項23】 R9は-CH2C(CF3)2-O-CH2-OCH2-OCH3、-CH2C(CF3)2-O-CH2-OCH2-OCH2-OCH2-OCH3、-CH2-C(CF3)2-O-CH(CH3)-OCH3、または-CH2-C(CF3)2-O-CH(CH3)-OCH2-CH3であることを特徴とする請求項22に記載のレジスト組成物。

【請求項24】 前記コモノマー繰返し単位はノルボルネンから誘導される繰返し単位よりなり、前記感光性ポリマーは下記の構造を含むことを特徴とする請求項17に記載のレジスト組成物。

#### 【化17】

$$\begin{array}{c|c}
CF - CF \xrightarrow{k} & & & \\
0 & 0 & & \\
CF_3 & CF_3
\end{array}$$
Re
$$\begin{array}{c|c}
R_{10} & & \\
R_{10} & & \\$$

(式中、R9及びR10は各々独立に-H、-F、-C F3、-OCF3、-OCF2CF3、-OCF2CF2CF 3、-CH2C(CF3)2OH、酸により分解可能な基を 含むフルオロ化したアルキルオキシ基、C1~C8のn-パーフルオロアルキル基、-ORF(式中、RFはC1~ C3のn-パーフルオロアルキル基)、-OQZ(式 中、Qは0~5個のエーテル酸素原子を含むパーフルオ ロ化アルキレン基であり、ここで、Q中のC及びO原子 の合計は2~10であり、Zは-COOR、-SO 2F、-CN、-COFまたは-OCH3であり、ここ で、RはC1~C4のアルキル)であり、R9及びR10の うち少なくとも一つは酸により分解可能な基を含むフル オロ化したアルキルオキシ基であり、k/(k+n+ o) = 0.  $1 \sim 0$ . 7 cbb, n / (k + n + o) =0.  $1 \sim 0$ . 6 cos 0 (k + n + o) = 0.  $1 \sim 0$ 0.6である。)

【請求項25】 R9及びR10のうち少なくとも一つは - CH2 C (CF3) 2-O-CH2-OCH3、-CH2 C (CF3) 2-O-CH2-OCH2 CH3、-CH2 C (CF3) 2-O-CH (CH3) -OCH3、または-CH2 C (CF3) 2-O-CH (CH3) -OCH2 CH3であることを特徴とする請求項24に記載のレジスト組成物。

【請求項26】 前記コモノマーはビニールから誘導さ ードニウムトリフレート、2,6ージニトロベンジルスれる繰返し単位及びノルボルネンから誘導される繰返し ルホネート、ピロガロールトリス(アルキルスルホネー単位よりなり、前記感光性ポリマーは下記の構造を含む 50 ト)、Nーヒドロキシスクシンイミドトリフレート、ノ

ことを特徴とする請求項17に記載のレジスト組成物。 【化18】

(式中、R1は-H、-Clまたは-Fであり、R2及び R3は各々独立に一Hまたは一Fであり、R4及びR9は 各々独立に一H、一F、一CF3、一OCF3、一OCF 2CF3、-OCF2CF2CF3、-CH2C (CF3) 2O H、酸により分解可能な基を含むフルオロ化したアルキ ルオキシ基、C1~C8のn-パーフルオロアルキル基、 -ORF(式中、RFはC1~C3のn-パーフルオロアル キル基)、-OQZ(式中、Qは0~5個のエーテル酸 素原子を含むパーフルオロ化アルキレン基であり、ここ で、Q中のC及びO原子の合計は2~10であり、Zは -COOR、-SO2F、-CN、-COFまたは-O 20 CH3であり、ここで、RはC1~C4のアルキル)であ り、R4及びR9のうち少なくとも一つは酸により分解可 能な基を含むフルオロ化したアルキルオキシ基であり、  $k/(k+l+n) = 0.1 \sim 0.7$  であり、l/(k)+1+n) = 0.  $1\sim0$ . 6  $\pi$  0, n (k+1+ $n) = 0.1 \sim 0.6$  である。)

【請求項27】 R4及びR9のうち少なくとも一つは一 CH2C (CF3) 2-O-CH2-OCH3、-CH2C (CF3) 2-O-CH2-OCH2 CH3、-CH2C (CF3) 2-O-CH (CH3) -OCH3、または-CH2 C (CF3) 2-O-CH (CH3) -OCH2 CH3であることを特徴とする請求項26に記載のレジスト組成物

【請求項28】 前記感光性ポリマーの重量平均分子量は3,000~50,000であることを特徴とする請求項17に記載のレジスト組成物。

【請求項29】 前記PAGは前記感光性ポリマーの質量を基準に0.5~20質量%の量として含まれることを特徴とする請求項17に記載のレジスト組成物。

【請求項30】 前記PAGはトリアリールスルホニウ40 ム塩、ジアリールヨードニウム塩、スルホネートまたはその混合物よりなることを特徴とする請求項17に記載のレジスト組成物。

【請求項31】 前記PAGはトリフェニルスルホニウムトリフレート、トリフェニルスルホニウムアンチモネート、ジフェニルヨードニウムトリフレート、ジフェニルヨードニウムトリフレート、ジー t ーブチルジフェニルヨードニウムトリフレート、ジー t ーブチルジンスニルスルホネート、ピロガロールトリス(アルキルスルホネート) Nートドロキシスクシンイミドトリフレート

ルボルネンージカルボックスイミドートリフレート、トリフェニルスルホニウムノナフレート、ジフェニルヨードニウムノナフレート、ジー・エーブチルジフェニルヨードニウムノナフレート、ジー・ログチルジフェニルヨードニウムノナフレート、Nーヒドロキシスクシンイミドノナフレート、トリフェニルスルホニウムパーフルオロオクタンスルホネート、ジフェニルヨードニウムパーフルオロオクタンスルホネート、ジー・ブチルジフェニルヨードニウムトリフレート、Nーヒドロキシスクシンイミドパーフルオロオクタンスルホネート、ナパーフルオロオクタンスルホネート、リルボルネンージカルボックスイミドパーフルオロオクタンスルホネート、またはこれらの混合物よりなることを特徴とする請求項17に記載のレジスト組成物。

【請求項32】 有機塩基をさらに含むことを特徴とする請求項17に記載のレジスト組成物。

【請求項33】 前記有機塩基は前記PAGのモル数を 基準に10~50mol%の量として含まれることを特 徴とする請求項32に記載のレジスト組成物。

【請求項34】 前記有機塩基は3次アミンよりなる化合物を単独でまたは2種以上混合してなることを特徴とする請求項32に記載のレジスト組成物。

#### 【発明の詳細な説明】

#### [0001]

【発明の属する技術分野】本発明はフォトレジストなどの電子工業材料として使用できるポリマー及びレジスト組成物に係り、特に、含フルオロポリマー及びこれを含 40む化学増幅型レジスト組成物に関する。

#### [0002]

【従来の技術】半導体製造工程が複雑になり、しかも、 半導体素子の集積度が高くなるにつれて、微細なパター ン形成が要求される。さらに、半導体素子の容量が 4 ギ ガビット級以上である素子においてデザインルールが 0. 1 μ m以下であるパターンサイズが要求され、これ により、既存のK r F エキシマレーザ (2 4 8 n m) ま たはA r F エキシマレーザ (193 n m) を用いる露光 技術では限界がある。この理由から、新しいエネルギー 露光源であるF2エキシマレーザ(157nm)を用いたリソグラフィ技術が登場した。

【0003】F2エキシマレーザを用いるリソグラフィ 工程に使用するためにこれまで開発された従来のレジス ト組成物は、既存のKrF用またはArF用レジスト組 成物に比べて多くの問題点を抱えている。中でも、ポリ マーの透過度及びドライエッチングに対する耐性がその 代表的な問題点として挙げられる。

【0004】すなわち、これまでは、真空紫外線(VUV; vacuum ultra violet; 157 nm)光源を用いるリソグラフィ工程において既存のKrF用またはArF用レジスト組成物を用いてきた。また、これらのKrF用またはArF用レジスト組成物は透過度が低いため、レジスト膜を約1,000Åに薄くして用いてきた。しかし、このように薄いレジスト膜を形成する場合、レジスト材料の塗布時に多くの欠陥が生じるだけではなく、ドライエッチング工程に対する十分な耐性が確保できない。

【0005】VUV光源を用いるリソグラフィ工程に使 20 用するための他のレジスト組成物として、化学式1また は化学式2のフルオロ(F)置換された共重合体を含む レジスト組成物が提案されている。

[0006]

【化19】

$$\begin{array}{c}
0 & 0 \\
\hline
CF_3 & CF_3
\end{array}$$
(1)

[0007]

【化20】

【0008】化学式1の共重合体は下部膜質に対する接着性を向上させ、しかも、ラジカル重合をより容易にするために無水マレイン酸を導入したが、これにより透過度が悪い。そして、化学式2の共重合体は化学式1の共重合体に比べて透過度は良いが、疎水性が強いため、下部膜質に対する接着性が悪い。さらに、化学式2の共重合体を得るためにはテトラフルオロエチレンを使用しなければならない。しかし、テトラフルオロエチレンは気相として存在するため重合し難く、しかも、爆発性があるため、取扱いに危険を伴うという問題がある。

# [0009]

 0. 1μm以下であるパターンサイズが要求され、これにより、既存のKrFエキシマレーザ(248nm)またはArFエキシマレーザ(193nm)を用いる露光 たはArFエキシマレーザ(193nm)を用いる露光 技術では限界がある。この理由から、新しいエネルギー 50
 「発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、15 7nm光源を用いるリソグラフィ工程において、レジスト組成物の原料として与えられたときに高い透過度、ドライエッチングに対する強い耐性、及び下部膜質に対す

る優れた接着性を与え得る構造を有するポリマーを提供 することである。

【0010】本発明の他の目的は、157nm光源を用いるリソグラフィ工程において、優れたリソグラフィ特性を与え得るレジスト組成物を提供することである。

#### [0011]

【課題を解決するための手段】前記目的を達成するために、本発明の第1態様によるポリマーは、(a)パーフルオロー2,2ージメチルー1,3ージオキソルから誘導される下記式で表される繰返し単位と、

[0012]

【化21】

【0013】(b) ビニールから誘導される下記式で表される繰返し単位とを含む。

[0014]

【化22】

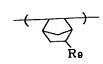
【0015】 (式中、R1は-H、-C1または-Fで あり、R2及びR3は各々独立に一Hまたは一Fであり、 R4は一H、一F、一CF3、一OCF2CF 3,  $-OCF_2CF_2CF_3$ ,  $-CH_2C$  (CF3) 2OH, 酸により分解可能な基を含むフルオロ化したアルキルオ 30 キシ基、C1~C8のn-パーフルオロアルキル基、-O Rr (式中、RrはC1~C3のnーパーフルオロアルキル 基)、-OQZ(式中、Qは0~5個のエーテル酸素原 子を含むパーフルオロ化アルキレン基であり、ここで、 Q中のC及びO原子の合計は2~10であり、Zは一C OOR、-SO2F、-CN、-COFまたは-OCH3 であり、ここで、RはC1~C4のPルキル)である。) さらに、前記目的を達成するために、本発明の第2態様 によるポリマーは、(a) パーフルオロー2, 2-ジメ チルー1, 3-ジオキソルから誘導される下記式で表さ 40 れる繰返し単位と、

[0016]

【化23】

【0017】(b) ノルボルネンから誘導される下記式 F3、-OCF2CF3、-OCF2CF2CF3、-CH2で表される繰返し単位とを含むことを特徴とするポリマ 50 C(CF3)2OH、酸により分解可能な基を含むフルオ

【0018】 【化24】



【0019】(式中、R9は一H、一F、一CF3、一OCF3、一OCF2CF3、一OCF2CF2CF3、一CH2CF3、一CH2C(CF3) 2OH、酸により分解可能な基を含むフルオロ化したアルキルオキシ基、C1~C8のnーパーフルオロアルキル基、一ORF(式中、RFはC1~C3のnーパーフルオロアルキル基)、一OQZ(式中、Qは0~5個のエーテル酸素原子を含むパーフルオロ化アルキレン基であり、ここで、Q中のC及びO原子の合計は2~10であり、Zは一COOR、一SO2F、一CN、一COFまたは一OCH3であり、ここで、RはC1~C4のアルキル)である。)

さらに、前記目的を達成するために、本発明の第3態様 20 によるポリマーは、(a)パーフルオロー2,2ージメ チルー1,3ージオキソルから誘導される下記式で表さ れる繰返し単位と、

[0020]

【化25】

70 【0021】(b) ビニールから誘導される下記式で表される繰返し単位と、

[0022]

【化26】

【0023】(c) ノルボルネンから誘導される下記式で表される繰返し単位とを含む。

0 [0024]

【化27】

$$\leftarrow$$
 $R_{\theta}$ 

【0025】(式中、R1は-H、-C1または-Fであり、R2及びR3は各々独立に-Hまたは-Fであり、R4及びR9は各々独立に-H、-F、-CF3、-OCF3、-OCF3、-OCF2CF2CF3、-CH2C(CF3) 2OH、酸により分解可能な基を含むフルオ

ロ化したアルキルオキシ基、C1~C8のnーパーフルオロアルキル基、-ORF(式中、RFはC1~C3のnーパーフルオロアルキル基)、-OQZ(式中、Qは0~5個のエーテル酸素原子を含むパーフルオロ化アルキレン基であり、ここで、Q中のC及びO原子の合計は2~10であり、Zは-COOR、-SO2F、-CN、-COFまたは-OCH3であり、ここで、RはC1~C4のアルキル)である。)

前記他の目的を達成するために、本発明によるレジスト組成物は、(a) (a-1) パーフルオロー2, 2-ジメチルー1, 3-ジオキソルから誘導される下記式で表される繰返し単位と、

[0026]

【化28】

【0027】 (a-2) ビニールから誘導される繰返し 20 単位及びノルボルネンから誘導される繰返し単位よりな る群から選ばれる少なくとも一つのコモノマー繰返し単 位よりなる感光性ポリマーと、(b) PAG (phot oacid generator) とを含む。

[0028]

【発明の実施の形態】前記目的を達成するために、本発明の第1態様によるポリマーは、(a)パーフルオロー2,2-ジメチルー1,3-ジオキソルから誘導される下記式で表される繰返し単位と、

[0029]

【化29】

【0030】(b) ビニールから誘導される下記式で表される繰返し単位とを含む。

[0031]

【化30】

【0032】 (式中、R1は一H、一Clまたは一Fであり、ここで、RはClあり、R2及びR3は各々独立に一Hまたは一Fであり、 A及びR8のうち少なくとも R4は一H、一F、一CF3、一OCF2CF を含むフルオロ化したアル 3、一OCF2CF2CF3、一CH2C(CF3)2OH、 (k+1+m)=0.1~ 0.6である。) キシ基、C1~C8のnーパーフルオロアルキル基、一O 50 0.1~0.6である。)

RF (式中、RFはC1~C3のnーパーフルオロアルキル基)、-OQZ (式中、Qは0~5個のエーテル酸素原子を含むパーフルオロ化アルキレン基であり、ここで、Q中のC及びO原子の合計は2~10であり、乙は一COR、-SO2F、-CN、-COFまたは-OCH3であり、ここで、RはC1~C4のアルキル)である。)望ましくは、R4は-CH2C(CF3)2-O-CH2-OCH3、-CH2C(CF3)2-O-CH2-OCH2CH3、-CH2C(CF3)2-O-CH(CH3)-OCH3、または-CH2C(CF3)2-O-CH(CH3)-OCH2CH3である。

【0033】本発明の第1態様によるポリマーは、下記の構造を含み得る。

[0034]

【化31】

【0035】(式中、R4は酸により分解可能な基を含むフルオロ化したアルキルオキシ基であり、k /  $(k+1)=0.2\sim0.7$ である。)

さらに、本発明の第1態様によるポリマーは、下記の構造を含み得る。

[0036]

【化32】

30

【0037】 (式中、R5は-H、-C1または-Fで あり、R6及びR1は各々独立に一Hまたは一Fであり、 R8は一H、一F、一CF3、一OCF3、一OCF2CF 3, -OCF2CF2CF3, -CH2C (CF3) 2OH, 酸により分解可能な基を含むフルオロ化したアルキルオ キシ基、C1~C8のnーパーフルオロアルキル基、一O 40 RF (式中、RFはC1~C3のnーパーフルオロアルキル 基)、-OQZ(式中、Qは0~5個のエーテル酸素原 子を含むパーフルオロ化アルキレン基であり、ここで、 Q中のC及びO原子の合計は2~10であり、Zは-C OOR, -SO2F, -CN, -COF thulled -OCH3 'であり、ここで、RはC1~C4のアルキル) であり、R 4及びR8のうち少なくとも一つは酸により分解可能な基 を含むフルオロ化したアルキルオキシ基であり、k/  $(k+1+m) = 0.1 \sim 0.7 cm \ 1/(k+1)$ +m) = 0. 1 ~ 0. 6 であり、m/ (k+l+m) =

望ましくは、R4及びR8のうち少なくとも一つは一CH 2C (CF3) 2-O-CH2-OCH3, -CH2C (CF 3) 2-O-CH2-OCH2CH3, -CH2C (CF3) 2 -O-CH (CH<sub>3</sub>) -OCH<sub>3</sub>, stt-CH<sub>2</sub>C (C F3) 2-O-CH (CH3) -OCH2CH3である。

【0038】このポリマーの重量平均分子量は、300 0~50,000の範囲であることが好ましい。

【0039】ここで、原料である「ビニール」には、化 学式3及び4で表されるモノマー、

[0040]

[化33]

$$CH_{2} = CH$$
 $CH_{2}$ 
 $CH_{2}$ 
 $CH_{2}$ 
 $C - CC - CF_{3}$ 
OH

\*【0041】および

[0042]

【化34】

(3)

20

10

$$CH_{2} = CH$$

$$CH_{2}$$

$$F_{3}C - C - CF_{3}$$

$$0$$

$$CH_{2}$$

$$CH_{2}$$

$$0$$

$$CH_{2}$$

$$CH_{2}CH_{3}$$

ĊH<sub>2</sub>

【0043】などを挙げることができる。

【0044】さらに、前記目的を達成するために、本発 明の第2態様によるポリマーは、(a)パーフルオロー 2, 2-ジメチルー1, 3-ジオキソルから誘導される 下記式で表される繰返し単位と、

[0045]

【化35】

【0046】(b) ノルボルネンから誘導される下記式 で表される繰返し単位とを含むことを特徴とするポリマ

[0047]

【化36】 50

-(-)-

【0048】(式中、Rgは一H、一F、一CF3、一OCF3、一OCF2CF3、一OCF2CF3、一OCF2CF3、一CH2C(CF3)2OH、酸により分解可能な基を含むフルオロ化したアルキルオキシ基、C1~C8のnーパーフルオロアルキル基、一ORF(式中、RFはC1~C3のnーパーフルオロアルキル基)、一OQZ(式中、Qは0~5個のエーテル酸素原子を含むパーフルオロ化アルキレン基であり、ここで、Q中のC及びO原子の合計は2~10であり、Zは一COOR、一SO2F、一CN、一COFまたは一OCH3であり、ここで、RはC1~C4のアルキル)である。)

望ましくは、R9は-CH2C(CF3)2-O-CH2-OCH3、-CH2C(CF3)2-O-CH2-OCH2CH3、-CH2C(CF3)2-O-CH(CH3)-OCH3、または-CH2C(CF3)2-O-CH(CH3)-OCH3によれる。

【0049】本発明の第2態様によるポリマーは下記の 構造を含み得る。

[0050]

【化37】

$$\begin{array}{c|c}
CF & CF \\
\downarrow & \downarrow \\
CF_3 & CF_3
\end{array}$$

【0051】(式中、R9は酸により分解可能な基を含むフルオロ化したアルキルオキシ基であり、k /  $(k+n)=0.2\sim0.7$ である。)

さらに、本発明の第2態様によるポリマーは下記の構造 を含み得る。

[0052]

【化38】

$$\begin{array}{c|c}
CF - CF \\
\downarrow \\
O \\
CF_3
\end{array}$$

$$\begin{array}{c|c}
CF_3 & CF_3
\end{array}$$

$$\begin{array}{c|c}
R_9 & R_{10}
\end{array}$$

【0053】(式中、R10は-H、-F、-CF3、-OCF3、-OCF2CF3、-OCF2CF3、-O H2C(CF3) 2OH、酸により分解可能な基を含むフ

ルオロ化したアルキルオキシ基、C1~C8のn-パーフ ルオロアルキル基、-ORF (式中、RFはC1~C3のn ーパーフルオロアルキル基)、-OQZ(式中、Qは0 ~5個のエーテル酸素原子を含むパーフルオロ化アルキ レン基であり、ここで、Q中のC及びO原子の合計は2 ~10 cbb, Zd-COOR, -SO2F, -CN, -COFまたは-OCH3であり、ここで、RはC1~C 4のアルキルであり、Rg及びR10のうち少なくとも一つ は酸により分解可能な基を含むフルオロ化したアルキル オキシ基であり、 $k/(k+n+o)=0.1\sim0.7$ であり、 $n/(k+n+o) = 0.1 \sim 0.6$ であり、  $o/(k+n+o) = 0.1 \sim 0.6$  である。) 望ましくは、R9及びR10のうち少なくとも一つは-C  $H_2C$  (CF<sub>3</sub>)  $2-O-CH_2-OCH_3$ ,  $-CH_2C$  (C F3) 2-O-CH2-OCH2CH3, -CH2C (C F3) 2-O-CH (CH3) -OCH3, または-CH2 C (CF3) 2-O-CH (CH3) -OCH2CH3 であ

【0054】このポリマーの重量平均分子量は、300 20 0~50,000の範囲であることが好ましい。

【0055】ここで、原料である「ノルボルネン」には、化学式5及び6で表されるモノマー、

[0056]

【化39】

$$CH_2$$
 (5)
$$F_3C-C$$

$$CF_3$$
OH

【0057】及び 【0058】 【化40】

40

【0059】などを挙げることができる。

【0060】さらに、前記目的を達成するために、本発明の第3態様によるポリマーは、(a)パーフルオロー2,2ージメチルー1,3ージオキソルから誘導される下記式で表される繰返し単位と、

[0061]

【化41】

【0062】(b) ビニールから誘導される下記式で表される繰返し単位と、

[0063]

【化42】

【0064】(c) ノルボルネンから誘導される下記式で表される繰返し単位とを含む。

[0065]

【化43】

$$\stackrel{\longleftarrow}{\longleftrightarrow}$$

【0066】 (式中、R1は一H、一C1または一Fであり、R2及びR3は各々独立に一Hまたは一Fであり、R4及びR9は各々独立に一H、一F、一CF3、一OCF3、一OCF3、一OCF2CF2CF3、一CH2C(CF3)2OH、酸により分解可能な基を含むフルオロ化したアルキルオキシ基、C1~C8のnーパーフルオロアルキル基、一ORF(式中、RFはC1~C3のnーパ 50

ーフルオロアルキル基)、-OQZ(式中、 $Qは0\sim5$  個のエーテル酸素原子を含むパーフルオロ化アルキレン基であり、ここで、Q中のC及びO原子の合計は $2\sim1$  0であり、Zは $-COOR、<math>-SO_2F$ 、-CN、-C OFまたは $-OCH_3$ であり、ここで、Rは $C_1\sim C_4$ のアルキル)である。)

望ましくは、R4及びR9のうち少なくとも一つは一CH2C(CF3)2-O-CH2-OCH3、-CH2C(CF3)2-O-CH2-OCH2CH3、-CH2C(CF3)2-O-CH(CH3)-OCH3、または-CH2C(CF3)2-O-CH(CH3)-OCH2CH3である。

【0067】本発明の第3態様によるポリマーは、下記の構造を含み得る。

[0068]

30 【化44】

【0069】(式中、R4及びR9のうち少なくとも一つは酸により分解可能な基を含むフルオロ化したアルキルオキシ基であり、 $k/(k+1+n)=0.1\sim0.7$ であり、 $1/(k+1+n)=0.1\sim0.6$ であり、 $1/(k+1+n)=0.1\sim0.6$ である。)このポリマーの重量平均分子量は、 $3000\sim50.0$ 00の範囲であることが好ましい。

【0070】ここで、原料である「ビニール」及び「ノルボルネン」とは上記したものをいう。

【0071】前記他の目的を達成するために、本発明によるレジスト組成物は、(a) (a-1) パーフルオロ-2, 2-ジメチル-1, 3-ジオキソルから誘導される下記式で表される繰返し単位と、

[0072]

【化45】

【0073】 (a-2) ビニールから誘導される繰返し 単位及びノルボルネンから誘導される繰返し単位よりな る群から選ばれる少なくとも一つのコモノマー繰返し単 位よりなる感光性ポリマーと、(b) PAG (phot oacid generator)とを含む。

【0074】本発明によるレジスト組成物において、前記コモノマー繰返し単位がビニールから誘導される繰返し単位よりなり得る。このとき、前記感光性ポリマーは下記の構造を含む。

[0075]

【化46】

【0076】(式中、RIは-H、-C1または-Fであり、R2及びR3は各々独立に-Hまたは-Fであり、R4は酸により分解可能な基を含むフルオロ化したアルキルオキシ基であり、 $k/(k+1)=0.2\sim0.7$ である。)

本発明によるレジスト組成物において、前記コモノマー 繰返し単位はビニールから誘導される繰返し単位よりな る場合、前記感光性ポリマーは下記の構造を含むことも できる。

[0077]

【化47】

R、 $-SO_2F$ 、-CN、-COFまたは $-OCH_3$ であり、ここで、RはC1 $\sim$ C4のアルキル)であり、R4及  $UR_8$ のうち少なくとも一つは酸により分解可能な基を含むフルオロ化したアルキルオキシ基であり、 $k/(k+1+m)=0.1\sim0.6$ であり、 $m/(k+1+m)=0.1\sim0.6$ であり、 $m/(k+1+m)=0.1\sim0.6$ である。)

本発明によるレジスト組成物において、前記コモノマー 繰返し単位はノルボルネンから誘導される繰返し単位よ りなり得る。このとき、前記感光性ポリマーは下記の構 造を含む。

[0079]

【化48】

$$\begin{array}{c|c}
 & CF - CF \xrightarrow{k} & \\
 & O & O \\
 & CF_3 & CF_3
\end{array}$$

【0080】 (式中、R9は酸により分解可能な基を含 20 むフルオロ化したアルキルオキシ基であり、 $k/(k+n)=0.2\sim0.7$ である。)

本発明によるレジスト組成物において、前記コモノマー 繰返し単位がノルボルネンから誘導される繰返し単位よ りなる場合、前記感光性ポリマーは下記の構造を含むこ ともできる。

[0081]

【化49】

$$\begin{array}{c|c}
CF - CF \xrightarrow{k} & & & \\
\downarrow & \downarrow & & \\
CF_3 & CF_3 & & \\
\end{array}$$

【0082】(式中、R9及びR10は各々独立に-H、 -F, -CF3, -OCF3, -OCF2CF3, -OCF 2CF2CF3、-CH2C(CF3)2OH、酸により分解 可能な基を含むフルオロ化したアルキルオキシ基、C1 ~C8のn-パーフルオロアルキル基、-ORF(式中、 RFはC1~C3のnーパーフルオロアルキル基)、一〇 QZ (式中、Qは0~5個のエーテル酸素原子を含むパ ーフルオロ化アルキレン基であり、ここで、Q中のC及 び〇原子の合計は2~10であり、Zは-COOR、-SO2F、-CN、-COFまたは-OCH3であり、こ こで、RはC1~C4のアルキル)であり、R9及びR10 のうち少なくとも一つは酸により分解可能な基を含むフ ルオロ化したアルキルオキシ基であり、k/(k+n+ o) = 0.  $1 \sim 0$ .  $7 \circ b$ , n / (k + n + o) = $0.1 \sim 0.6 \text{ cbs}$ , o/(k+n+o) = 0.1 ~ 0.6である。)

本発明によるレジスト組成物において、前記コモノマー 50 がビニールから誘導される繰返し単位及びノルボルネン

から誘導される繰返し単位よりなり得る。このとき、前 記感光性ポリマーは下記の構造を含む。

[0083]

【化50】

る。

【0084】 (式中、R1は-H、-C1または-Fで あり、R2及びR3は各々独立に一Hまたは一Fであり、 R4及びR9は各々独立に一H、一F、一CF3、一OC F3、-OCF2CF3、-OCF2CF2CF3、-CH2 C(CF3)2OH、酸により分解可能な基を含むフルオ ロ化したアルキルオキシ基、C1~C8のn-パーフルオ ロアルキル基、-ORF (式中、RFはC1~C3のn-パ ーフルオロアルキル基)、-OQZ(式中、Qは0~5 個のエーテル酸素原子を含むパーフルオロ化アルキレン 基であり、ここで、Q中のC及びO原子の合計は2~1 0であり、Zは-COOR、-SO₂F、-CN、-C OFまたは-OCH3であり、ここで、RはC1~C4の アルキル) であり、R4及びR9のうち少なくとも一つは 酸により分解可能な基を含むフルオロ化したアルキルオ キシ基であり、 $k/(k+1+n) = 0.1 \sim 0.7$ で あり、 $1/(k+1+n) = 0.1 \sim 0.6$ であり、n  $/(k+l+n) = 0.1 \sim 0.6$  である。) 本発明によるレジスト組成物において、前記感光性ポリ マーの重量平均分子量は3,000~50,000であ

【0085】前記PAGは前記感光性ポリマーの質量を 基準に0.5~20質量%の量として含まれる。

【0086】望ましくは、前記PAGはトリアリールスルホニウム塩、ジアリールヨードニウム塩、スルホネートまたはその混合物よりなる。

【0087】特に望ましくは、前記PAGはトリフェニルスルホニウムトリフレート、トリフェニルスルホニウムアンチモネート、ジフェニルヨードニウムトリフレート、ジフェニルヨードニウムアンチモネート、メトキシジフェニルヨードニウムトリフレート、ジー t ーブチル 40 ジフェニルヨードニウムトリフレート、2,6ージニトロベンジルスルホネート、ピロガロールトリス(アルキルスルホネート)、Nーヒドロキシスクシンイミドトリフレート、ノルボルネンージカルボックスイミドートリフェニルヨードニウムノナフレート、メトキシジフェニルヨードニウムノナフレート、ジー t ーブチルジフェニルヨードニウムノナフレート、Nーヒドロキシスクシンイミドノナフレート、ノルボルネンージカルボックスイミドーノナフレート、トリフェニルスルホニウムパーフ 50 ミドーノナフレート

ルオロオクタンスルホネート、ジフェニルヨードニウム パーフルオロオクタンスルホネート、メトキシジフェニ ルヨードニウムパーフルオロオクタンスルホネート、ジ ー t ーブチルジフェニルヨードニウムトリフレート、N ーヒドロキシスクシンイミドパーフルオロオクタンスル ホネート、ノルボルネンージカルボックスイミドパーフ ルオロオクタンスルホネート、またはこれらの混合物よ りなる。

【0088】本発明によるレジスト組成物は有機塩基を 10 さらに含み得る。

【0089】前記有機塩基は前記PAGのモル数を基準 に10~50mol%の最として含まれる。

【0090】望ましくは、前記有機塩基は3次アミンよりなる化合物を単独でまたは2種以上混合してなる。

【0091】特に望ましくは、前記有機塩基はトリエチルアミン、トリイソブチルアミン、トリオクチルアミン、トリオクチルアミン、トリイソデシルアミン、トリエタノールアミン、N, Nージメチルー1ーナフチルアミン、Nーシクロヘキシルピロリドン、Nーシクロペンチルピロリジノン、Nーペンチルピロリジノン、Nーペンチルピロリジノン、Nーアリルカプロラクタム、Nーブチルカプロラクタム、Nーブチルカプロラクタム、Nーブチルバレロラクタム、Nーイソブチルバレロラクタム、Nーセクブチルバレロラクタム、またはその混合物である。

【0092】本発明によるポリマーは157nm光源に対して優れた透過度を提供でき、ドライエッチングに対する耐性に優れ、しかも、下部膜質に対して優れた接着力を提供できる。このように優れた特性を提供できる感光性ポリマーよりなる本発明によるレジスト組成物は157nm光源を用いるリソグラフィ工程において、高解像度の優れたリソグラフィ特性を提供できる。

[0093]

【実施例】 (実施例1)

(コポリマーの合成)

[0094]

【化51】

フレート、ノルボルネンージカルボックスイミドートリフレート、トリフェニルスルホニウムノナフレート、ジフェニルヨードニウムノナフレート、ジー t ーブチルジフェニルヨードニウムノナフレート、ジー t ーブチルジフェニルヨードニウムノナフレート、Nーヒドロキシスクシンイミドノナフレート、ノルボルネンージカルボックスイジカルボネートの、2gを入れて溶解させた。前記チュミドーノナフレート、トリフェニルスルホニウムパーフが一定完全に密閉させ、ドライアイスーアセトンバスを

用いて $-50\sim-80$   $\mathbb{C}$  の温度まで冷却させた。排気及び窒素フラッシングを各々3回繰り返した後、化学式3 のモノマー43.7 g (0.2 mol) を前記チューブ内に入れた。

【0097】次に、前記チューブを水平方向に振りつつ $50\sim70$   $\mathbb C$  の温度で1時間加熱した。その後、さらに常温まで冷却させ、蒸留により溶媒を完全に除去して白い固体高分子を得た。得られた固体高分子を130  $\mathbb C$  に保たれる真空オーブン内で完全に乾燥させて所望の生成物を得た(収率:57%)。

【0098】このとき、得られた生成物の重量平均分子 量 (Mw) は5,300であり、多分散度 (Mw/M n) は2.1であった。

【0099】 (実施例2) (コポリマーの合成)

[0100]

【化53】

【0101】240mLの冷スチールシェーカーチューブ内にパーフルオロー2,2ージメチルー1,3ージオキソル73g(0.3mol)と、1,1,2ートリクロロー1,2,2ートリフルオロエタン80gと、化学式4のモノマー79.9g(0.3mol)を入れて混合し、ここに4,4'ービス(tーブチルシクロヘキシ 40ル)ペロキシジカルボネート5gをさらに入れた。

[0102]

【化54】

$$CH_{2} = CH$$

$$CH_{2}$$

$$F_{3}C - CF_{3}$$

$$CH_{2}$$

$$CH_{2}$$

$$CH_{2}$$

$$CH_{2}CH_{3}$$

【0103】前記チューブを完全に密閉させ、排気及び窒素パージを各々3回繰り返した後、40℃の温度下で12時間反応させて所望の共重合体を得た(収率:53%)このとき、得られた生成物の重量平均分子量(Mw)は7,000であり、多分散度(Mw/Mn)は2.2であった。

【0104】 (実施例3)

(コポリマーの合成)

[0105]

【化55】

20

【0106】240mLの冷スチールシェーカーチューブ内にパーフルオロー2,2ージメチルー1,3ージオキソル73g(0.3mol)と、1,1,2ートリクロロー1,2,2ートリフルオロエタン80gと、化学30式5のモノマー82.3g(0.3mol)を入れて混合し、ここに4,4'ービス(tーブチルシクロヘキシル)ペロキシジカルボネート5gをさらに入れた。

[0107]

【化56】

$$F_3C-C$$

$$OH$$

$$CF_3$$

$$OH$$

$$(5)$$

【0108】前記チューブを完全に密閉させ、排気及び 窒素パージを各々3回繰り返した後、40℃の温度下で 12時間反応させて所望の共重合体を得た(収率:51 %)。

【0109】このとき、得られた生成物の重量平均分子量(Mw)は4,700であり、多分散度(Mw/Mn)は2.3であった。

【0110】 (実施例4)

(コポリマーの合成)

50 [0111]

【0112】240mLの冷スチールシェーカーチューブ内にパーフルオロー2,2ージメチルー1,3ージオキソル73g(0.3mol)と、1,1,2ートリクロロー1,2,2ートリフルオロエタン80gと、化学式6のモノマー82.3g(0.3mol)を入れて混合し、ここに4,4'ービス(tーブチルシクロヘキシル)ペロキシジカルボネート5gをさらに入れた。

【0113】 【化58】

【0114】前記チューブを完全に密閉させ、排気及び 30 窒素パージを各々3回繰り返した後、40℃の温度下で 12時間反応させて所望の共重合体を得た(収率:49 %)。

【0115】このとき、得られた生成物の重量平均分子 量 (Mw) は5, 900であり、多分散度 (Mw/M n) は2.1であった。

【0116】 (実施例5)

(ターポリマーの合成)

[0117]

【化59】

【0118】330mLの冷スチールシェーカーチューブ内にパーフルオロー2,2ージメチルー1,3ージオキソル51g(0.21mol)と、冷1,1,2ートリクロロー1,2,2ートリフルオロエタン330gと、4,4'ービス(tーブチルシクロヘキシル)ペロキシジカルボネート0.2gを入れて溶解させた。前記チューブを完全に密閉させ、ドライアイスーアセトンバスを用いて-50~-80℃の温度まで冷却させた。排気及び窒素フラッシングを各々3回繰り返した後、化学10式3のモノマー43.7g(0.21mol)と、ノル

(0.21mol)を前記チューブ内に入れた。

ボルネン誘導体である化学式6のモノマー69.8 g

【0119】次に、前記チューブを水平方向に振りつつ $50\sim70$ ℃の温度で1時間加熱した。その後、さらに常温まで冷却させ、蒸留により溶媒を完全に除去して白い固体高分子を得た。得られた固体高分子を130℃に保たれる真空オーブン内で完全に乾燥させて所望の生成物を得た(収率:65%)。

【0120】このとき、得られた生成物の重量平均分子 20 量 (Mw) は9,000であり、多分散度 (Mw/M n) は2.4であった。

【0121】 (実施例6)

(ターポリマーの合成)

[0122]

【化60】

【0123】330mLの冷スチールシェーカーチューブ内にパーフルオロー2,2ージメチルー1,3ージオキソル51g(0.21mol)と、冷1,1,2ートリクロロー1,2,2ートリフルオロエタン330gと、4,4'ービス(tーブチルシクロヘキシル)ペロキシジカルボネート0.2gを入れて溶解させた。前記チューブを完全に密閉させ、ドライアイスーアセトンバスを用いて-50~-80℃の温度まで冷却させた。排気及び窒素フラッシングを各々3回繰り返した後、化学式4のモノマー55.9g(0.21mol)と、ノルボルネン誘導体である化学式5のモノマー57.6g(0.21mol)を前記チューブ内に入れた。

【0124】次に、前記チューブを水平方向に振りつつ 50~70℃の温度で1時間加熱した。その後、さらに 常温まで冷却させ、蒸留により溶媒を完全に除去して白

50 い固体高分子を得た。得られた固体高分子を130℃に

保たれる真空オーブン内で完全に乾燥させて所望の生成 物を得た(収率:60%)。

【0125】このとき、得られた生成物の重量平均分子 **鼠(Mw)は5,700であり、多分散度(Mw/M** n) は2.6であった。

【0126】 (実施例7) (ターポリマーの合成)

[0127]

【化61】

【0128】330mLの冷スチールシェーカーチュー ブ内にパーフルオロー2, 2-ジメチルー1, 3-ジオ リクロロー1, 2, 2ートリフルオロエタン330g と、4, 4'ービス(tーブチルシクロヘキシル)ペロ キシジカルボネート0.2gを入れて溶解させた。前記 チューブを完全に密閉させ、ドライアイスーアセトンバ スを用いて-50~-80℃の温度まで冷却させた。排 気及び窒素フラッシングを各々3回繰り返した後、化学 式3のモノマー43.7g(0.21mol)と、化学 式4のモノマー55.9g(0.21mol)を前記チ ューブ内に入れた。

【0129】次に、前記チューブを水平方向に振りつつ 50~70℃の温度で1時間加熱した。その後、さらに 常温まで冷却させ、蒸留により溶媒を完全に除去して白 い固体高分子を得た。得られた固体高分子を130℃に 保たれる真空オーブン内で完全に乾燥させて所望の生成 物を得た(収率:68%)。

【0130】このとき、得られた生成物の重量平均分子 量 (Mw) は6, 500であり、多分散度 (Mw/M n) は2. 1であった。

【0131】(実施例8)

(ターポリマーの合成)

[0132]

【化62】

【0133】330mLの冷スチールシェーカーチュー ブ内にパーフルオロー2、2ージメチルー1、3ージオ キソル51g (0. 21mol) と、冷1, 1, 2ート リクロロー1、2、2-トリフルオロエタン330g と、4,4'ービス(tーブチルシクロヘキシル)ペロ キシジカルボネート0.2gを入れて溶解させた。前記 チューブを完全に密閉させ、ドライアイスーアセトンバ スを用いて-50~-80℃の温度まで冷却させた。排 気及び窒素フラッシングを各々3回繰り返した後、化学 キソル51g(0.21mol)と、冷1,1,2-ト 20 式5のモノマー57.6g(0.21mol)と、化学 式6のモノマー69.8g(0.21mol)を前記チ ューブ内に入れた。

> 【0134】次に、前記チューブを水平方向に振りつつ 50~70℃の温度で1時間加熱した。その後、さらに 常温まで冷却させ、蒸留により溶媒を完全に除去して白 い固体高分子を得た。得られた固体高分子を130℃に 保たれる真空オーブン内で完全に乾燥させて所望の生成 物を得た(収率:49%)。

【0135】このとき、得られた生成物の重量平均分子 30 量 (Mw) は9,700であり、多分散度 (Mw/M n) は2.5であった。

【0136】(実施例9)

(レジスト組成物の製造) 実施例4で合成したコポリマ ー1. Ogと、PAGであるトリフェニルスルホニウム トリフルオロメタンスルホネート(トリフレート)(5 mg) 及びトリフェニルスルホニウムノナフルオロブタ ンスルホネート (ノナフレート) (10mg) と、有機 塩基であるトリイソデシルアミン(PAGの総モル数を 基準に30mol%)をパーフルオロ(2ーブチルテト 40 ラヒドロフラン) 10.0gに入れて完全に溶解させ た。その後、 $0.2\mu m$ のメンブランフィルターを用い てろ過させ、レジスト組成物を得た。約4,000 гр mでHMDS (hexamethyl disilaz ane) 処理されたSiウェーハ上に前記得られたレジ スト組成物を約0.2 $\mu$ mの厚さにコーティングした。 【0137】その後、前記レジスト組成物がコーティン グされたウェーハを130℃の温度で90秒間ソフトベ ーキングし、F2エキシマレーザステッパー(NA= 0. 5、 $\sigma$  = 0. 7) を用いて露光した後、120℃の

50 温度で90秒間PEB (post exposure

backing) を施した。

【0138】その後、2.38質量%のTMAH(tetramethylammonium hydroxide)溶液を用いて約<math>60秒間現像し、レジストパターンを形成した。その結果、露光ドーズ量を約 $8\sim20$  mJ/ $cm^2$ としたとき、 $0.12\sim0.20$   $\mu$  mのラインアンドスペースパターンが得られることを確認した

#### 【0139】 (実施例10)

(レジスト組成物の製造) 実施例4で合成したコポリマー1.0gと、PAGであるトリフェニルスルホニウムトリフレート (5 mg) 及びトリフェニルスルホニウムノナフレート (10 mg) と、有機塩基であるNーアリルカプロラクタム (PAGの総モル数を基準に30 mo 1%) をパーフルオロ (2 ーブチルテトラヒドロフラン) 10.0 gに入れて完全に溶解させた。その後、0.2  $\mu$  mのメンブランフィルターを用いてろ過し、レジスト組成物を得た。約4,000 r p mでHMD S処理された S i ウェーハ上に前記得られたレジスト組成物を約0.2  $\mu$  mの厚さにコーティングした。

【0140】その後、前記レジスト組成物がコーティングされたウェーハを130℃の温度で90秒間ソフトベーキングし、F2エキシマレーザステッパー(NA=0.5、 $\sigma=0.7$ )を用いて露光した後、120℃の温度で90秒間PEBを施した。

【0141】その後、2.38質量%のTMAH溶液を用いて約60秒間現像し、レジストパターンを形成した。その結果、露光ドーズ量を約 $8\sim20\,\mathrm{m}\,\mathrm{J/c\,m^2}$ としたとき、 $0.12\sim0.20\,\mu\,\mathrm{m}$ のラインアンドスペースパターンが得られることを確認した。

# 【0142】 (実施例11)

(レジスト組成物の製造) 実施例 4 で合成したコポリマー(1.0g)と、PAGであるトリフェニルスルホニウムトリフレート(5mg)及びトリフェニルスルホニウムノナフレート(10mg)と、有機塩基であるNーシクロペンチルピロリジノン(PAGの総モル数を基準に30mol%)をパーフルオロ(2-ブチルテトラヒドロフラン)10.0gに入れて完全に溶解させた。その後、 $0.2\mum$ のメンブランフィルターを用いてろ過し、レジスト組成物を得た。約4,000rpmでHM 40DS処理されたSiウェーハ上に前記得られたレジスト組成物を約 $0.2\mum$ の厚さにコーティングした。

【0143】その後、前記レジスト組成物がコーティングされたウェーハを130℃の温度で90秒間ソフトベーキングし、 $F_2$ エキシマレーザステッパー(NA=0.5、 $\sigma=0.7$ )を用いて露光した後、120℃の温度で90秒間PEBを施した。

【0144】その後、2.38質量%のTMAH溶液を用いて約60秒間現像し、レジストパターンを形成した。その結果、露光ドーズ量を約8~20mJ/cm²

としたとき、 $0.12\sim0.20\mu m$ のラインアンドスペースパターンが得られることを確認した。

#### 【0145】 (実施例12)

(レジスト組成物の製造) 実施例 5 で合成したターポリマー (1.0g) と、PAGであるトリフェニルスルホニウムトリフレート (5 mg) 及びトリフェニルスルホニウムノナフレート (10 mg) と、有機塩基であるNーアリルカプロラクタム (PAGの総モル数を基準に30 mo 1%) をパーフルオロ (2 ーブチルテトラヒドロフラン) 10.0 gに入れて完全に溶解させた。その後、0.2  $\mu$  mのメンブランフィルターを用いてろ過し、レジスト組成物を得た。約4,000 r pmでHMDS処理されたSiウェーハ上に前記得られたレジスト組成物を約0.2  $\mu$  mの厚さにコーティングした。

【0146】その後、前記レジスト組成物がコーティングされたウェーハを130℃の温度で90秒間ソフトベーキングし、 $F_2$ エキシマレーザステッパー(NA=0.5、 $\sigma=0.7$ )を用いて露光した後、120℃の温度で90秒間PEBを施した。

20 【0147】その後、2.38質量%のTMAH溶液を用いて約60秒間現像し、レジストパターンを形成した。その結果、露光ドーズ量を約 $8\sim20\,\mathrm{m}\,\mathrm{J/c\,m^2}$ としたとき、 $0.12\sim0.20\,\mu\,\mathrm{m}$ のラインアンドスペースパターンが得られることを確認した。

# 【0148】 (実施例13)

(レジスト組成物の製造) 実施例 6 で合成したターポリマー (1.0g) と、PAGであるトリフェニルスルホニウムトリフレート (5 mg) 及びトリフェニルスルホニウムノナフレート (10 mg) と、有機塩基であるNーアリルカプロラクタム (PAGの総モル数を基準に30 mol%) をパーフルオロ (2 ープチルテトラヒドロフラン) 10.0 gに入れて完全に溶解させた。その後、0.2  $\mu$  mのメンブランフィルターを用いてろ過し、レジスト組成物を得た。約4,000 r pmでHMDS処理されたSiウェーハ上に前記得られたレジスト組成物を約0.2  $\mu$  mの厚さにコーティングした。

グされたウェーハを130  $\mathbb{C}$  の温度で90 秒間ソフトベーキングし、 $F_2$  エキシマレーザステッパー(NA=0.5、 $\sigma=0.7$ )を用いて露光した後、120  $\mathbb{C}$  の温度で90 秒間 PEB を施した。

【0149】その後、前記レジスト組成物がコーティン

【0150】その後、2.38質量%のTMAH溶液を用いて約60秒間現像し、レジストパターンを形成した。その結果、露光ドーズ量を約8~20m J / c  $m^2$  としたとき、0.12~0.20 $\mu$  m のラインアンドスペースパターンが得られることを確認した。

## 【0151】(実施例14)

(レジスト組成物の製造) 実施例7で合成したターポリマー(1.0g) と、PAGであるトリフェニルスルホ 50 ニウムトリフレート(5 mg)及びトリフェニルスルホ 3.3

ニウムノナフレート( $10 \, \mathrm{mg}$ )と、有機塩基であるNーアリルカプロラクタム(PAGの総モル数を基準に $30 \, \mathrm{mol}$ %)をパーフルオロ( $2 \, \mathrm{-}$ ブチルテトラヒドロフラン) $10.0 \, \mathrm{g}$ に入れて完全に溶解させた。その後、 $0.2 \, \mu \, \mathrm{m}$ のメンブランフィルターを用いてろ過し、レジスト組成物を得た。約 $4,000 \, \mathrm{rpm}$ でHMDS処理されたSiウェーハ上に前記得られたレジスト組成物を約 $0.2 \, \mu \, \mathrm{m}$ の厚さにコーティングした。

【0152】その後、前記レジスト組成物がコーティングされたウェーハを1300の温度で90秒間ソフトベ 10ーキングし、F2エキシマレーザステッパー (NA=0.5、 $\sigma=0.7$ )を用いて露光した後、1200の温度で90秒間PEBを施した。

【0153】その後、2.38質量%のTMAH溶液を用いて約60秒間現像し、レジストパターンを形成した。その結果、露光ドーズ量を約8~20m J / c m? としたとき、0.12~0.20 $\mu$  mのラインアンドスペースパターンが得られることを確認した。

#### 【0154】 (実施例15)

(レジスト組成物の製造) 実施例8で合成したターポリマー(1.0g)と、PAGであるトリフェニルスルホニウムトリフレート(5 mg)及びトリフェニルスルホニウムノナフレート(10 mg)と、有機塩基であるNーアリルカプロラクタム(PAGの総モル数を基準に30 mo 1%)をパーフルオロ(2ーブチルテトラヒドロフラン)10.0 gに入れて完全に溶解させた。その後、0.2  $\mu$ mのメンブランフィルターを用いてろ過し、レジスト組成物を得た。約4,000 r pmでHMDS処理されたSiウェーハ上に前記得られたレジスト組成物を約0.2  $\mu$ mの厚さにコーティングした。

【0155】その後、前記レジスト組成物がコーティングされたウェーハを130℃の温度で90秒間ソフトベ

ーキングし、 $F_2$ エキシマレーザステッパー (NA= 0.5、 $\sigma$ =0.7) を用いて露光した後、120  $^{\circ}$   $^{\circ}$  温度で90 秒間PEB を施した。

【0156】その後、2.38質量%のTMAH溶液を用いて約60秒間現像し、レジストパターンを形成した。その結果、露光ドーズ量を約 $8\sim20\,\mathrm{mJ/c\,m^2}$ としたとき、 $0.12\sim0.20\,\mu\,\mathrm{m}$ のラインアンドスペースパターンが得られることを確認した。

#### [0157]

10 【発明の効果】本発明によるポリマーは157nm光源における透過度が極めて優秀なフルオロをそのバックボーンまたは側鎖に含んでいるので、透過度に優れている。また、バックボーンに環状構造を含んでいるのでドライエッチングに対する耐性に優れ、パーフルオロー2、2ージメチルー1、3ージオキソルから誘導される繰返し単位に含まれているエーテルにより下部膜質に対して優れた接着力を提供できる。さらに、本発明によるポリマーの側鎖に結合可能なヘキサフルオロイソプロパノール基を用いて下部膜質に対する接着力を調節するこ20とができる。

【0158】また、本発明によるレジスト組成物は、前記したように、高い透過度、優れた接着性及びドライエッチングに対する耐性を提供できる構造を有する感光性ポリマーを含んでいるので、157nm光源を用いるリソグラフィ工程において、高解像度の優れたリソグラフィ特性を提供できる。

【0159】以上、本発明を望ましい実施例を挙げて詳細に説明したが、本発明は前記実施例に限定されることなく、本発明の技術的な範囲内であれば、当分野における通常の知識を有した者にとって各種の変形が可能である。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>	識別記号	FI	テーマコード(参考)
CO8F 216/14		CO8F 216/14	
232/08		232/08	
G03F 7/004	5 0 1	GO3F 7/004	5 0 1
7/039	6 0 1	7/039	6 0 1
HO1L 21/027		HOLL 21/30	5 0 2 R

F ターム(参考) 2H025 AA09 AA14 AB16 AC04 AC08 AD03 BE00 BE07 BG00 CC20 FA03 FA12 FA17 4J100 AA020 AC030 AC210 AD070 AD07R AE100 AE380 AR110 AR11R AR32P BA020 BA02R BA030 BA03R BA040 BA04R BA050 BA05R BA060 BA06R BA190 BA19R BA200 BA20R BA400 BA40R BA570 BA57R BB010 BB01R BB07P BB070 BB07R BB120 BB12R BB18P BB180 BB18R CA04 CA05

JA38

# This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning Operations and is not part of the Official Record

# **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☐ BLACK BORDERS
☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
FADED TEXT OR DRAWING
BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
П отнер.

# IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.